

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-258476

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/027
C08G 59/48
C08L 63/00
C08L 71/10
C08L 81/06
G03F 7/004
G03F 7/028
G03F 7/32
G03F 7/40
H05K 3/28
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-056389

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : MURAI TOSHIE
KAWAMOTO KENJI

(54) INSULATING PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an insulating photosensitive resin composition having high resolution with which a multilayered printed wiring board having high reliability in the adhesion property with copper lines, cracking resistance or the like can be manufactured.

SOLUTION: The resin composition consists of at least a photosensitive resin, a photopolymerization initiator, a thermosetting resin and a thermoplastic resin and is developable with a diluted alkali solution. After the composition is hardened by light and heat, the mixture phase of the photosensitive resin and the thermosetting resin and the thermoplastic resin phase form a fine phase separation structure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-258476

(P2002-258476A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 F 7/027	5 1 5	G 0 3 F 7/027	5 1 5 2 H 0 2 5
C 0 8 G 59/48		C 0 8 G 59/48	2 H 0 9 6
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 0 2
71/10		71/10	4 J 0 3 6
81/06		81/06	5 E 3 1 4
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-56389 (P2001-56389)

(22) 出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 村井 都志衣

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 河本 憲治

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁感光性樹脂組成物及びプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 高解像性で、かつ銅線密着性、耐クラック性等の信頼性の高い多層プリント配線板を製造することができる絶縁感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも感光性樹脂、光重合開始剤、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物で、かつ希アルカリ溶液に現像可能であり、光硬化および熱硬化後には感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも感光性樹脂、光重合開始剤、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物で、かつ希アルカリ溶液に現像可能であり、光硬化および熱硬化後には感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を呈することを特徴とする絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の樹脂組成物にフィラーを加えてなる樹脂組成物であり、光硬化および熱硬化後には感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を有し、かつ前記フィラーが混合相、もしくは熱可塑性樹脂相のどちらか一方に偏在することを特徴とする請求項2に記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項3】前記微細相分離構造は海島構造、連続球状構造及び複合分散相構造のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項4】前記熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂、もしくはポリエーテルスルホンであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項5】前記絶縁感光性樹脂組成物に感光性エポキシ化合物を添加してなることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項6】前記感光性樹脂が少なくともビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるポリカルボン酸であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項7】前記感光性樹脂が少なくともビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるポリカルボン酸に、脂肪族ビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項8】請求項7で述べる脂肪族ビニルエーテル化合物が、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、セカンダリーブチルビニルエーテル、ターシャリーブチルビニルエーテル、2エチルヘキシルブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピランの中から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項9】前記熱可塑性樹脂の配合比が全樹脂固形分の5～40質量%であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項10】前記フィラーは平均粒径が2μm以下の

無機フィラーであり、その配合比は全樹脂固形分の5～40質量%であることを特徴とする請求項2～9の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物。

【請求項11】請求項1～10の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして用いたことを特徴とするプリント配線板。

【請求項12】請求項1～10の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物を層間絶縁層として用いたことを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソルダーレジストおよびプリント配線板の層間絶縁に用いることができる絶縁感光性樹脂組成物に関するものであり、特に高解像度、強靱性、無電解銅めっきの密着強度、耐クラック性に優れた多層プリント配線板用絶縁感光性樹脂組成物およびプリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス分野の進歩に伴い電子機器の小型、薄型、軽量及び高機能化の流れに対応し、ICやLSIを直接実装するパッケージにおいてもよりファインパターンによる高密度化及び高信頼性が求められている。

【0003】従来、半導体パッケージにおいて、半導体素子の高集積化に伴いパッケージの実装化は表面実装化に向かい、実装時にLSIと実装基板との熱膨張率の差によって接合境界にクラックなどが発生し、電気的信頼性が不十分であるという問題があった。そこで、実装基板に無機フィラーを添加することにより実装基板の熱膨張率を減少させ、実装物と被実装物との熱膨張率の差を減少させることが試行されてきた。

【0004】しかし長期過酷な条件下で使用されると実装基板自身にもクラックが発生することが問題となり、実装基板に用いる層間の絶縁材料のみならず、その最外層を形成するソルダーレジスト層の強靱化も強く望まれている。

【0005】近年、このような絶縁材料の改良としてポリエーテルスルホンのような熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に混合することで、樹脂に靱性を付与する技術が開発されている(Keizo Yamanaka and Takashi Inoue, Polymer, vol. 30, P662(1989) 参照)。

【0006】2種類の樹脂を混合してなる上記ポリエーテルスルホン変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂単独のものに比べて樹脂の靱性が向上する。この理由は、あたかもお互いに連結しあって規則正しく分散した状態の構造であり、主成分がエポキシ樹脂からなるエポキシリッチ相と主成分がポリエーテルスルホンからなるポリエーテルスルホンリッチ相との相分離構造を形成するからである。

【0007】エポキシに代表される熱硬化性樹脂を絶縁

10

20

30

40

50

層に用いた樹脂基板は軽量でかつ安価であるため広く使われているが、導体回路の高密度化に伴い、ビアの小径化、導体パターンの細線化が要求されてる。その信頼性を得るためには導体部と樹脂との密着性やアンカーの微小化、ビアのめっき付回りや樹脂クラックの断線が問題とされ、絶縁層だけではなくソルダーレジストも含め、基板全体としての信頼性を確保することが重要となってきた。

【0008】ビルトアップ多層プリント配線板の層間絶縁材料として求められるその他の特性としては上下に回路の導通を得るための、ビアホールと呼ばれる穴の形成能があげられる。通常、ビアホールは炭酸ガスレーザーやUV-YAGレーザーなどの各種レーザーで直接熱により形成する方法、感光性材料を用いたフォトリソグラフィによって形成する方法がある。前者のレーザー法は絶縁材料に感光性を必要としないので、材料選択の点で幅は広がり有利である反面、ビアホールを一つずつレーザー照射により形成する必要があるため、ビアホールの多い基板では製造時間が増大することが問題となっている。一方、フォトリソ法の場合、樹脂自体に感光性を有する必要があるため、感光性でかつ絶縁性、耐久性など高特性の樹脂の選択が課題となる。

【0009】ソルダーレジストにおいてもパターン開口部を樹脂表面に形成する必要があるため、絶縁性のみならず、感光性が不可欠である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来のプリント配線板の有する問題点を解消し、環境に優しい希アルカリ溶液で現像可能な絶縁感光性樹脂組成物およびソルダーレジスト組成物に関するものであり、高解像度で、靱性が強く、耐クラック性に優れる多層プリント配線板を容易にかつ安価に製造することができる絶縁感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記の如き問題点克服のために鋭意研究した結果、上記のような従来の課題を解決することができた。すなわち請求項1においては、少なくとも感光性樹脂、光重合開始剤、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物で、かつ希アルカリ溶液に現像可能であり、光硬化および熱硬化後には感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を呈することを特徴とする絶縁感光性樹脂組成物である。請求項2においては、請求項1記載の樹脂組成物にフィラーを加えてなる樹脂組成物であり、光硬化および熱硬化後には感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を有し、かつ前記フィラーが混合相、もしくは熱可塑性樹脂相のどちらか一方に偏在することを特徴とする請求項2に記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項3においては、前記微細相分離構造は海島構造、連続球状構

造及び複分散相構造のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項4においては、前記熱可塑性樹脂がフェノキシ樹脂、もしくはポリエーテルスルホンであることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項5においては、前記絶縁感光性樹脂組成物に感光性エポキシ化合物を添加してなることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項6においては、前記感光性樹脂が少なくともビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるポリカルボン酸であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項7においては、前記感光性樹脂が少なくともビスフェノール型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるポリカルボン酸に、脂肪族ビニルエーテル化合物を反応せしめて得られる紫外線硬化樹脂であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項8においては、請求項7で述べる脂肪族ビニルエーテル化合物が、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、セカンダリーブチルビニルエーテル、ターシャリーブチルビニルエーテル、2エチルヘキシルブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2,3-ジヒドロフラン、3,4-ジヒドロ-2H-ピランの中から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項9においては、前記熱可塑性樹脂の配合比が全樹脂固形分の5～40質量%であることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項10においては、前記フィラーは平均粒径が2μm以下の無機フィラーであり、その配合比は全樹脂固形分の5～40質量%であることを特徴とする請求項2～9の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物である。請求項11においては、請求項1～10の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして用いたことを特徴とするプリント配線板である。請求項12においては、請求項1～10の何れかに記載の絶縁感光性樹脂組成物を層間絶縁層として用いたことを特徴とするプリント配線板である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の絶縁感光性樹脂組成物とは、少なくとも感光性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂からなり、光硬化及び熱硬化後には、感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相と熱可塑性樹脂相とが微細相分離構造を形成したことを特徴とする。このことにより熱硬化性樹脂

と熱可塑性樹脂ドメインを有するポリマーアロイ構造を実現し、それぞれ単独では得られない優れた強靱性を得ることができる。さらには本発明では無機フィラーを加えてなる樹脂組成物において、感光性樹脂と熱硬化性樹脂混合相領域に選択的にフィラーを存在させることに特徴がある。このことにより、めっき粗化工程で微細な粗化面を形成させることができる。またこの樹脂組成物をビルトアップ多層プリント配線板の絶縁層として用いることにより、絶縁層の強靱性、めっき強度、導体回路のファインパターン化が図れる。また、ソルダーレジストとして用いることにより、コア基板と絶縁層、ソルダーレジスト層との熱膨張率差を低減し、これまで起因していたクラックを抑制することを満たすことができる。

【0014】本発明で述べる微細相分離構造とは、海島構造、連続球状構造、複分散相構造、共連続相構造のピッチが約3 μm 以下の微細構造を示すものである。微細相分離構造を得るには、樹脂組成物の硬化速度や反応温度等の硬化条件、あるいは樹脂組成物の相溶性を制御し、相分離を生じる加熱条件化で熱硬化させることにより得られる。該無機フィラーを加えてなる樹脂組成物では、微細相分離構造が、海島構造、連続球状構造または複分散相構造のいずれかであるとき、構造中の球状ドメイン内にフィラーが偏在することが好ましく、球状ドメインの平均の大きさが約0.1 μm ~5 μm であることがより好ましい。樹脂組成物に該無機フィラーよりなる平均粒径2 μm 以下の微細なフィラーを添加し、反応温度や反応速度を最適化することにより、前記フィラーが感光性樹脂相もしくは熱硬化性樹脂相に選択的に分散した微細な共連続相分離構造、複分散相構造を得ることができる。

【0015】このような微細相分離構造が好ましい理由としては、完全に相溶構造の場合より、衝撃を熱可塑性樹脂相に吸収させることができ、耐衝撃性が向上すること、絶縁層形成後の銅めっきプロセスでの表面粗化工程でめっき密着強度を上げる為に必要なアンカーを形成させる微細な粗化面を形成できることがあげられる。

【0016】本発明で述べる感光性樹脂とは種々のエポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物に、飽和または不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られるポリカルボン酸を示す。これらのエポキシ化合物には種々なものが用いることができるが、特にビスフェノール型エポキシ化合物が好ましい。このビスフェノール型エポキシとは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロ

フェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル等があげられる。

【0017】また、不飽和モノカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸等があげられる。

【0018】また、飽和または不飽和多塩基酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

【0019】本発明で述べるビスフェノール型エポキシ樹脂を骨格とする感光性樹脂の優れた点としては、種々の溶媒に溶解することから、その他の成分と塗布前に容易に均一に溶解させることができること、また、強靱性を得るために加える熱可塑性樹脂と微細な相分離構造を示すことから特に好ましい。

【0020】さらに本発明で述べる感光性樹脂に感度を向上させることを目的として必要に応じてアクリル系もしくはメタクリル系のモノマーを添加混合しても良い。

【0021】本発明で述べる熱硬化性樹脂としては、多官能エポキシ化合物が好ましい。多官能エポキシ化合物は前記感光性樹脂であるポリカルボン酸と加熱により均一に熱硬化させることができる。

【0022】本発明で述べる多官能エポキシ化合物とは公知のものをを用いることができ、たとえばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂等

の芳香族環を含むエポキシ化合物の水素添加化合物、脂環式エポキシ樹脂やシクロヘキセンオキシドの各種誘導体など等があげられ、これらを単独もしくは混合して用いることができる。

【0023】本発明の感光性樹脂と熱硬化性樹脂の混合比は感光性樹脂の酸価に対して、熱硬化性樹脂を0.8～2.0当量であることが好ましい。この理由としては、この範囲外では熱硬化後に十分な塗膜強度が得られないからである。

【0024】本発明で述べる感光性エポキシ化合物とは、感光性の感度アップと熱硬化反応の補強のために必要に応じて添加される。このようなエポキシ化合物としてアクリル基もしくはメタクリル基を有するエポキシ化合物は特に感光性に優れており、グリシジルメタクリレート、グリシジリアクリレート、メチルグリシジリアクリレート、メチルグリジジメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルカプロラクトンメタクリレートなどが挙げられ、なかでも3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基を有する系は他の材料と混合したときの安定性に優れてより好ましい。

【0025】本発明で述べる絶縁感光性樹脂組成物には必要に応じて光重合開始剤を添加することが好ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノンや、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、エーイソプロピルチオキサントン等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイソパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機酸化化合物や、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物等が挙げられる。これらの化合物は2種類以上を組み合わせ使用することができる。またそれ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物との組み合わせで用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ得るような化合物を添加

することもできる。そのような化合物としては、例えば、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミン等の第3級アミンを挙げることができる。光重合開始剤は樹脂固形分に対して0.1重量部～10重量部の範囲で加えることが望ましい。

【0026】本発明で述べる熱可塑性樹脂としては、種々のものが用いられるが、特にフェノキシ樹脂、またはポリエーテルスルホン樹脂がより好ましい。

【0027】この理由としてこの二つの樹脂は機械的強度および耐熱性に特に優れることがあげられる。さらには各種有機溶剤へ可溶性であることから、上述してきた感光性樹脂成分、熱硬化性樹脂成分と塗工前に均一な混合溶液を得ることができ、さらに本発明で述べる感光性樹脂と熱硬化性樹脂混合相と微細な相分離構造を形成することができる。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂の分子量は1000から10万以下のものが好ましい。この理由として1000以下のものは樹脂としての十分な強靱性を有しておらず、脆いことだけでなく、エポキシ樹脂と相分離構造を形成し難く、絶縁性樹脂層に強靱性を付与しにくい。また、10万以上のものは溶剤に溶けにくく扱いづらく、またエポキシ樹脂と混合したときに比較的大きな共連続相を有する相分離構造を形成しやすく、導体回路のファインパターン化に不利であることがあげられる。

【0029】本発明で述べる、フェノキシ樹脂とは、通常のフェノキシ樹脂に加え、臭素化フェノキシ樹脂、スルホン酸含有型フェノキシ樹脂があげられ、これらを単独もしくは混合して用いることができる。

【0030】ポリエーテルスルホンとしては公知のもの、例えば末端基が塩素原子、アルコキシ基、フェノール性水酸基があげられる。特に末端をフェノール性水酸基にすることでエポキシ樹脂との親和性が向上し、ポリエーテルスルホン相、エポキシ相界面での相互作用を大きくすることができるため機械的特性が向上し、より望ましい。

【0031】本発明で述べる絶縁感光性樹脂組成物のエポキシ樹脂と熱可塑性樹脂の配合比は、樹脂含量で全樹脂固形分の5重量%から40重量%であることが望ましい。この理由として5重量%以下ではフェノキシまたはポリエーテルスルホンの靱性効果があまり得られないこと、また40重量%以上では十分な鋼めつき強度が得られない。

【0032】本発明で用いられる樹脂組成物には硬化反応を促進させる目的で必要に応じて公知の硬化触媒を加えることができる。例えば熱硬化樹脂としてエポキシ樹脂を用いた場合、使用し得る硬化触媒としてはトリフェニルホスフィン、トリ-4-メチルフェニル、フェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン化合

物及びこれらのテトラフェニルボレート塩；トリブチルアミン、トリエチルアミン、1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7、トリアリルアミン等の三級アミン；塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートの四級アンモニウム塩；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール類等が挙げられる。また、これらの中でも有機ホスフィン化合物やイミダゾール類の使用が特に好ましい。

【0033】これら硬化触媒の配合割合は、所望のゲルタイムが得られるように任意の割合で加えることができる。通常、組成物のゲルタイムが80℃～250℃の各所定温度で1分～15分となるように配合するのが好ましい。

【0034】本発明で用いられるフィラーとしては公知のものを使用できる。例えば有機フィラーとしてはエポキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等を、無機フィラーとしてはシリカ、アルミナ、酸化チタン等

【0035】プリント配線板用絶縁感光性樹脂組成物において、無電解めっき層との密着性の向上や熱膨張率の低減のためにフィラーを添加する。特に、誘電率が低く、アルカリ処理により絶縁性樹脂中から脱離しやすいことなどからシリカが好ましい。

【0036】本発明で述べるシリカフィラーとは湿式法、乾式法などで合成された各種合成シリカや珪石を破碎した破碎シリカ、一度熔融させた熔融シリカなど種々なものを用いることができる。また、本発明の組成物は、化学粗化後の表面形状の微細化のために微細共連続相分離構造を形成する必要があるので平均一次粒径が0.1～2μm以下のシリカフィラーがより好ましい。この理由としては0.1μmより小さい場合、フィラー同士が凝集し、ワニスの粘度が上昇し作業性が悪くなる。また2μmより大きい場合、共連続相分離構造が荒くなる傾向をしめすこと、銅めっき時の表面粗化工程において粗化面が荒くなりすぎて導体回路のファインパターン化に適さないことがあげられる。

【0037】本発明で述べる絶縁感光性樹脂組成物においてフィラーの配合比は、フィラーの含量が全樹脂固形分の5%～40重量%であることが好ましい。この理由としてフィラーの配合比が40重量%より高いと絶縁性樹脂が脆くなりフェノキシまたはポリエーテルスルホンの強靱性が付与されないこと、また5重量%より配合比が低いと化学粗化がされにくくなり十分なめっき強度が得られないことがあげられる。

【0038】本発明に用いる溶剤はインキを塗布し各樹脂を相溶させる種々な溶剤を選択することができる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、メタノール、エタノー

ル、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルイソブチルケトン（MIBK）、4-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド（DMF）、n-メチル-2-ピロリドン（NMP）などが用いられる。

【0039】さらに、上記絶縁感光性樹脂組成物中には、必要に応じて、エポキシ基硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、難燃化剤等の添加剤や着色用顔料等を添加することが可能である。

【0040】次に本発明の絶縁材料を用いた多層プリント配線板の製造方法について具体的に説明する。本発明はまず導体回路を形成した基板上に、上記の絶縁感光性樹脂層を形成することにより始まる。

【0041】本発明に使用する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板等が使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミド-トリアジン基板、アラミド繊維不織布基板、液晶ポリマー基板、アルミニウム基板、鉄基板、ポリイミド基板等を使用することができる。

【0042】導体回路を形成した基板に前記絶縁感光性樹脂層を形成する方法としては、例えば上記絶縁感光性樹脂組成物をローラーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により塗布する方法、あるいは前記混合液をフィルム状に加工した、樹脂フィルムを貼付する方法を適用することができる。また、本発明における前記樹脂絶縁層の好適な厚さは、通常20～100μm程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0043】導体回路を形成した基板に上記絶縁感光性樹脂組成物を塗布したのち、乾燥させた後、次いで、このようにして得られた被膜上にネガフィルムをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、更に、弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。また必要に応じて露光後に加熱しても良い。

【0044】本発明における光による硬化に適したものとしては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプあるいはメタルハライドランプ等のランプから発振される光が挙げられる。

【0045】また、本発明で述べるアルカリ性溶液としては炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、ジエタノールアミン水溶液、トリエタノールアミン水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などが挙げられる。中でも炭酸ナトリウム水溶液は適度なアルカリ性を有し、作業環境的にも水酸化ナトリウムなどの強アルカリと違って安全であり特に好ましい。

【0046】アルカリ現像後、耐アルカリ性を向上させ

10

20

30

40

50

るために、加熱してエポキシを硬化させることが望ましい。本発明の樹脂組成物において、加熱処理を行うことにより、強アルカリ水に対する耐久性が著しく向上するばかりでなく、ガラス、銅等の金属に対する密着性、耐熱性、表面硬度等の諸性質も向上する。

【0047】本発明の多層プリント配線板は、前記樹脂絶縁層の表面を酸あるいは酸化剤を用いて粗面化処理した後、無電解めっき及び電解めっきを施すことにより、導体回路を形成することにより製造される。この無電解めっきの方法としては、例えば、無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解金めっき、無電解銀めっき、無電解錫めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解あるいは電解めっきを行ったり、はんだをコートすることができる。

【0048】なお、本発明の絶縁感光性樹脂組成物を用いて、従来知られたプリント配線板について行われている種々の方法で導体回路を形成することができ、例えば、基板に無電解及び電解めっきを施してから、回路をエッチングする方法や、無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。本発明の樹脂組成物により絶縁層を形成することにより、無電解めっき膜を信頼性良く、耐クラック性に優れた多層プリント配線板を提供することができる。

【0049】

【実施例】以下、本発明の絶縁感光性樹脂組成物を用いて多層プリント配線板を製造する実施例及び比較例について説明する。

【0050】【実施例1】まず、ビルフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂23重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）10重量部、臭素化エポキシ樹脂（E5050/油化シェルエポキシ社製）10重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）17重量部、フェノキシ樹脂（YP-50/東都化成社製）25重量部をシクロヘキサノン溶媒に溶解させた。

【0051】この溶液にシリカフィラー（S0-C2/龍森社製商品名）12重量部、レベリング剤（ビックケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練し、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物を得た。

【0052】次に、黒化処理を施した銅張りガラスエポキシ基板上に、この絶縁感光性樹脂組成物をスピンコーターにて約50 μ mの厚さに塗布し、乾燥オーブンをを用いて80℃30分乾燥した後、フォトマスクを通して150mJ/cm²で密着露光し、有機アミン系アルカリ現像液で30℃、1分間現像し、未露光部を除去した。その

後、乾燥オーブンをを用いて、100℃で1時間、更に200℃で1時間加熱硬化処理を行い、絶縁性樹脂層を形成した。

【0053】上記樹脂絶縁層表面を化学粗化した後に無電解めっき、電気めっきを施し、厚さ約25 μ mの銅めっきを得た。

【0054】以上の工程を所望の回数繰り返すことにより、層間の絶縁層と銅めっき層との間の密着性が良好な多層プリント配線板を得た。

【0055】相構造はSEM観察し、樹脂絶縁層は硬化時にスピノーダル分解を起こし、多官能エポキシ樹脂とフェノキシ樹脂とが微細共連続相分離構造を形成してなり、かつ該フィラーが実質的に感光性樹脂と熱硬化性樹脂との混合相領域に選択的に存在することが確認された。

【0056】密着強度はJIS-C6481に基づき1cm幅のパターンの90度剥離試験をよって調べた。感光性樹脂組成物に対して解像度評価を行い、150 μ m径のピアホールが形状よく形成されているものを○、形状よく形成されていないものを×とした。微細導体層形成能を調べるため、樹脂絶縁層上にLINE/SPACE=20 μ m/20 μ mの微細パターンをサブトラクト法により形成し、光学顕微鏡にてパターン形状の観察を行った。絶縁性樹脂層の靱性を調べるため、基板を-65～150℃で1000サイクルの冷熱衝撃試験を行い、絶縁性樹脂層上のクラックの有無を調べた。樹脂絶縁層の絶縁信頼性を調べるため、直径1cmφの対向電極パターンを用いて、121℃、85%、20Vの条件下で50h絶縁抵抗値の測定を行い、抵抗値が10⁶W以上を維持したものを合格とした。また、めっきパターンのリフロー信頼性を調べるため各種導体パターンを設けた基板をJEDEC LEVEL1条件下で吸湿保存の前処理を行った後、260℃の温度で半田リフロー試験を5回行い、パターン剥離などの不具合を観察した。

【0057】【実施例2】まず、ビルフェノールA型エポキシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂25重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）17重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）18重量部、臭素化フェノキシ樹脂（YPB40PXM40/東都化成社製）25重量部をシクロヘキサノン/ジメチルホルムアミド混合溶媒に溶解させた。

【0058】この溶液にシリカフィラー（S0-C1/龍森社製商品名）12重量部、レベリング剤（ビックケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練し、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物を得た。

【0059】次に、上記絶縁感光性樹脂組成物を用いて実施例1と同様な方法でプリント配線板の作成、評価を

行った。

【0060】【実施例3】まず、ビルフェノールA型エポシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂25重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）10重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（E828EL/油化シェルエポキシ社製商品名）2重量部、臭素化エポキシ樹脂（E5050/油化シェルエポキシ社製商品名）10重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）19重量部、フェノキシ樹脂（YP-50/東都化成社製）28重量部をシクロヘキサノン溶媒に溶解させた。この溶液にシリカフィラー（S0-C2/龍森社製商品名）5重量部、レベリング剤（ビッケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練りし、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物、またソルダーレジスト樹脂組成物を得た。

【0061】次に、上記絶縁感光性樹脂組成物を用いて実施例1と同様な方法でプリント配線板の作成し、得られた配線基板の両面に、本発明の絶縁樹脂組成物を塗布し、ソルダーレジスト層を形成し、評価を行った。

【0062】【実施例4】まず、ビルフェノールA型エポシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水トリメリット酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）のポリカルボン酸をn-プロピルビニルエーテルを反応させて得た酸当量約540（g/mol）紫外線硬化樹脂40重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）6重量部、臭素化エポキシ樹脂（E5050/油化シェルエポキシ社製商品名）6重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）10重量部、ポリエーテルスルホン（5003P/住友化学工業社製）25重量部をn-メチル-2-ピロリドン溶媒に溶解させた。

【0063】この溶液にシリカフィラー（S0-C2/龍森社製商品名）10重量部、レベリング剤（ビッケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練りし、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物を得た。

【0064】次に、上記絶縁感光性樹脂組成物を用いて実施例1と同様な方法でプリント配線板の作成、評価を行った。

【0065】【比較例1】まず、ビルフェノールA型エポシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂21重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）17重量部、臭素化エポキシ樹脂（E5050/油化シェルエポキシ社製）16重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）28重量部、フェノキシ樹脂（YP-50/東都化成社製）3重量部をシクロヘキサノン溶媒に溶解させた。

【0066】この溶液にシリカフィラー（S0-C2/龍森社製商品名）12重量部、レベリング剤（ビッケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練し、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物を得た。

【0067】【比較例2】まず、ビルフェノールA型エポシアクリレート（リポキシVR-90/昭和高分子社製商品名）と無水フタル酸を反応せしめて得られる酸価約180（mg KOH/g）の紫外線樹脂23重量部、脂環式エポキシ樹脂（EHPE3150/ダイセル化学社製商品名）10重量部、臭素化エポキシ樹脂（E5050/油化シェルエポキシ社製）10重量部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（M100/ダイセル化学社製商品名）17重量部、フェノキシ樹脂（YP-50/東都化成社製）25重量部をシクロヘキサノン溶媒に溶解させた。

【0068】この溶液にシリカフィラー（CX-600/日本シリカ工業社製商品名）12重量部、レベリング剤（ビッケミー社製）1重量部、光重合開始剤（TP0/BASF社製）2重量部を3本ロールで混練し、後に攪拌及び脱泡し、絶縁感光性樹脂組成物を得た。またソルダーレジスト樹脂組成物を得た。実施例1～4、比較例1～2で得られた絶縁感光性樹脂組成物を用いて作成したプリント配線板の評価結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
相構造	微細 相分離構造	微細 相分離構造	微細 相分離構造	微細 相分離構造
解像性	○	○	○	○
密着強度 (kg/cm ²)	1.1	0.8	1.0	0.8
微細導体層形成能	良好	良好	良好	良好
冷熱衝撃試験	○	○	○	○
絶縁信頼性	○	○	○	○
リフロー耐性	○	○	○	○
	比較例 1	比較例 2		
相構造	相溶構造	共連続 相構造		
解像性	○	○		
密着強度 (kg/cm ²)	0.6	0.5		
微細導体層形成能	良好	×		
冷熱衝撃試験	×	×		
絶縁信頼性	○	×		
リフロー耐性	×	×		

【0070】上記表1から明らかなように、実施例1〜4では解像性、めっき密着性優れ、良好な信頼性が得られた。しかし、比較例1では熱可塑性樹脂と相溶構造を示し、十分な密着性や強靱性が得られず、比較例2ではフィラー粒径の大きいものを使用すると、微細な相分離構造をとらないために、密着性が不十分であり、微細配線パターンの形成が困難であった。

【0071】以上の結果より、微細相分離構造形成可能

な絶縁感光性樹脂組成物を使用することによって高解像度で、密着性が得られ、絶縁性を維持できることを見いだした。

【0072】

【発明の効果】本発明は以上の如き構成であるから、高解像性で、かつ銅線密着性、耐クラック性等の信頼性の高い多層プリント配線板を製造することができる絶縁感光性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 5 E 3 4 6
		7/028	
		7/32	
	5 0 1	7/40	5 0 1
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D
3/46		3/46	T

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA13 AA14 AA20
AB15 AC01 AD01 BC74 CB06
CC08 CC20 FA03 FA17 FA29
2H096 AA00 AA26 BA05 BA20 EA02
GA08 HA01 JA04
4J002 CC184 CC194 CD00X CD004
CD02X CD03X CD05X CD06X
CD20W CH08Y CN03Y DE137
DE147 DJ017 EE026 EE056
EK006 EN056 ET006 EV016 10
EV316 FD014 FD017 FD146
GP03
4J036 AA01 CA19 CA21 FA10 FA11
FB06 FB12 FB15 HA00 HA01
JA09 JA10
5E314 AA27 AA32 AA42 BB02 BB11
BB12 BB13 CC01 DD07 FF01
GG09 GG11
5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 BB01
CC08 CC09 CC16 CC31 DD03 20
DD22 EE31 GG02 GG15 GG17
HH11